

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER,
HEINZ REMPFER, KURT KLEMM und HANS KECK

Formamid-Reaktionen, XII¹⁾

**Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen an Formamid:
Tris-formylamino-methan²⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

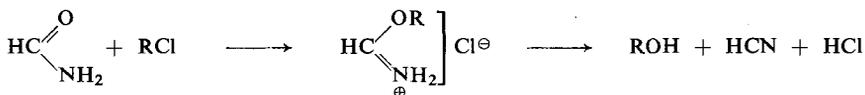
Die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Formamid (2 Moll.) liefert Formamidin. Mit einem Überschuß von Formamid (5–10 Moll.) entsteht Tris-formylamino-methan. Die Verbindung wird auch bei Einwirkung von Acylierungsmitteln (Säurechloriden) auf Formamid erhalten. Die Konstitution letzterer Verbindung ergibt sich u. a. durch ihre Darstellung aus Orthoameisensäure-ester und Formamid.

In einer früheren Mitteilung³⁾ haben wir über die Umsetzungen von Halogenverbindungen mit Formamid berichtet. Je nach der Natur der Halogenverbindung bilden sich entweder Formylaminoverbindungen oder Formiate gemäß den Reaktionsgleichungen:



Die Formylamine bilden sich bevorzugt mit solchen Halogenverbindungen, die ihrer Natur nach zu S_N1-Reaktionen neigen. Hierzu gehören z. B. Triphenyl-chlor-methan und Benzhydrylchlorid. Während Benzylchlorid vorwiegend Benzylformiat neben nur wenig Formyl-benzyl-amin liefert, liegt im Falle des Benzylbromids die Ausbeute an Formylamin bei 44.5% d. Th., bei Benzyljodid gar bei 47.6%. Die Ausbeute an Benzylformiat sinkt bei diesen beiden Verbindungen entsprechend auf 27.5 und 15.2% d. Th. ab.

Für die Deutung der Formiatbildung (Reaktion 2) haben wir früher³⁾ ein Reaktionsschema aufgestellt, das den Angriff auf die Halogenverbindung durch den Sauerstoff des Formamids unter Bildung eines Formiminoester-hydrochlorids vorsieht. Bei der von uns benutzten Reaktionstemperatur von 150° nahmen wir den sofortigen Zerfall dieses Hydrochlorids in den zugehörigen Alkohol ROH, Blausäure und Salzsäure an:



1) XI. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und H. HERLINGER, Chem. Ber. **91**, 2832 [1958].

2) Vorläufige Mittel.: H. BREDERECK und Mitarbb., Angew. Chem. **70**, 269 [1958].

3) H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. **87**, 537 [1954].

Die Formiatbildung erfolgt dann in einer Sekundärreaktion gemäß



Eine Stütze für die Annahme des Formiminoester-hydrochlorids als Zwischenverbindung fanden wir in der Umsetzung von Halogenverbindungen mit Thioformamid. Bei diesen unter wesentlich mildereren Bedingungen (70°) durchgeführten Versuchen konnten wir in guter Ausbeute zahlreiche Thioformiminoester isolieren⁴⁾:



Die gleiche Reaktion wie mit Halogenverbindungen, d. h. die Bildung von Formiaten, war nun ganz allgemein auch mit anderen Alkylierungsmitteln, z. B. auch Sulfonsäureestern, zu erwarten. Die bei 150° vorgenommene Umsetzung der Sulfonsäureester bestätigte diese Erwartung (s. Tab.).

Umsetzung von Sulfonsäureestern mit Formamid

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukt	Ausb. in % d. Th.
Benzolsulfonsäure-n-butylester	n-Butylformiat	58
n-Octyltosylat	n-Octylformiat	84
β-Phenäthyltosylat	β-Phenäthylformiat	76
Benzyltosylat	Benzylformiat	68

Unsere weiteren Versuche hatten zum Ziel, das als Zwischenprodukt angenommene Salz des Formiminoesters zu isolieren. Da es sich bei dieser Verbindung um ein O-Alkylderivat des Formamids handelt, haben wir zu seiner Darstellung die gebräuchlichen Alkylierungsmittel (Alkylhalogenide, Dialkylsulfate, Alkylsulfonate und geeignete Oniumsalze) herangezogen. Infolge der Instabilität des Iminoesters bei höherer Temperatur war es im Gegensatz zu unseren bisherigen Versuchen notwendig, bei tieferer Temperatur zu arbeiten.

Während über die Umsetzung von Formamid mit Dialkylsulfaten bisher nichts bekannt ist, findet man in der Literatur einige Arbeiten über Umsetzungen anderer Säureamide. So waren bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf aromatische Säureamide Iminomethylester als methylschwefelsaure Salze erhalten worden, z. B. aus Benzamid und Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des Benziminomethylesters⁵⁾.



Aus ε-Caprolactam und Dimethylsulfat entsteht das methylschwefelsaure Salz des O-Methylcaprolactims⁶⁾ und aus Harnstoff und Dimethylsulfat das des O-Methyläthers des Harnstoffs⁷⁾.

4) H. BREDERECK, R. GOMPPER und H. SEIZ, Chem. Ber. 90, 1837 [1957].

5) A. BÜHNER, Liebigs Ann. Chem. 333, 289 [1904].

6) Org. Syntheses 31, 72 [1951].

7) J. W. JANUS, J. chem. Soc. [London] 1955, 3551.

Die Reaktion zwischen Formamid und Dimethylsulfat bleibt nicht auf der Stufe des Iminoesters oder des Formamidins stehen, wenn man die Menge des Formamids auf 5–10 Moll. erhöht. Beim Erwärmen des Gemisches auf 60–70° spaltet sich wiederum Ameisensäure-methylester ab, und beim Erkalten kristallisiert das bisher unbekanntes Tris-formylamino-methan aus.

Für das Verständnis der Bildungsweise der neuen Verbindung ist wichtig, daß sie außerdem sowohl aus Formiminoester-hydrochlorid als auch aus methylschwefelsaurem Formamidin mit Formamid erhalten werden kann. Durch diese Umsetzungen ist der Weg der Entstehung des Tris-formylamino-methans aus Formamid und Dimethylsulfat klargestellt (s. die Formeln S. 331).

Die Struktur der neuen Verbindung wurde, abgesehen von Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung und ihrer vorstehend geschilderten Darstellung aus Formamidin, durch ihre Bildung aus Orthoameisensäure-triäthylester und Formamid bewiesen.



Es sei erwähnt, daß bei der quantitativen Acylbestimmung nach K. FREUDENBERG⁹⁾ mit *p*-Toluolsulfonsäure in Methanol 4 Formylgruppen gefunden werden. Es ist verständlich, daß unter den gewählten Bedingungen auch die CH-Gruppe als Ameisensäureester bzw. nach der Verseifung als Ameisensäure erfaßt wird.

Entsprechend der von uns angenommenen Bildungsweise konnte man die Entstehung des Tris-formylamino-methans ganz allgemein als Produkt der Umsetzung von Formamid (5–10 Moll.) mit Alkylierungsmitteln erwarten.

So erhielten wir die neue Verbindung aus folgenden Dialkylsulfaten bzw. Alkylsulfonaten: Diäthyl- und Diisopropylsulfat, Benzolsulfonsäure-methylester, -äthylester, -isopropylester und -benzylester, *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, -äthylester und -isopropylester.

Aus der Reihe der Alkylhalogenide verwendeten wir Äthyljodid, Isopropylbromid und Allylbromid zur Herstellung des Tris-formylamino-methans. Bei höheren Alkylhalogeniden geht die *RG* zurück; z. B. erhielten wir unter den üblichen Reaktionsbedingungen (60°) mit *n*-Octylbromid keine Umsetzung.

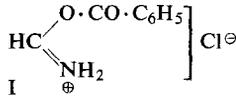
Zu den stärksten Alkylierungsmitteln gehören die tert. Oxoniumsalze. H. MEERWEIN und Mitarbb.¹⁰⁾ erhielten z. B. aus *N,N*-Dimethylformamid und Triäthyl-oxonium-fluorborat das Äthoxy-dimethylamino-carbonium-fluorborat. In Übereinstimmung mit den Umsetzungen der anderen Alkylierungsmittel erhielten wir aus Formamid (5 Moll.) und Triäthyl-oxonium-fluorborat bereits bei Raumtemperatur Tris-formylamino-methan (62% d. Th.).

Im Anschluß an die Umsetzungen von Formamid mit Alkylierungsmitteln lag es nahe, Umsetzungen mit Acylierungsmitteln, vornehmlich Säurechloriden, durchzuführen.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 433, 230 [1923].

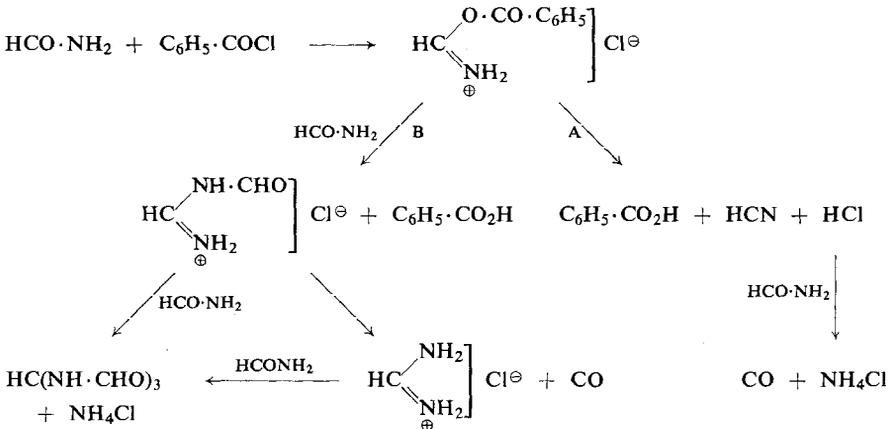
¹⁰⁾ H. MEERWEIN; P. BORNER, Ö. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956].

Aus der ätherischen Lösung von Formamid und Benzoylchlorid scheidet sich ein kristallines hygroskopisches Produkt ab, das wir als *O*-Benzoyl-isoformamid-hydrochlorid (I)¹¹⁾ ansehen. Die Verbindung



entspricht den bei der Umsetzung mit Alkylierungsmitteln als Intermediärprodukte angenommenen Formiminoestern. Versetzt man nun Benzoylchlorid mit überschüssigem Formamid (ohne Lösungsmittel), so erfolgt unter Erwärmung eine momentane Reaktion. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich praktisch quantitativ Benzoesäure ab.

Wir haben daraufhin die gleiche Umsetzung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eingehend untersucht. Bei einem Mol.-Verhältnis von Formamid zu Benzoylchlorid wie 10:1, einer Temperatur von 50° und einer Reaktionsdauer von 4 Stdn. isolierten wir bei geeigneter Aufarbeitung Benzoesäure (92% d. Th.), Ammoniumchlorid (49% d. Th.), Tris-formylamino-methan (33% d. Th.) und Formamidin als Pikrat (16% d. Th., bez. auf freies Formamidin)¹²⁾. Damit läßt sich in Verbindung mit unseren früheren Ergebnissen die Umsetzung von überschüss. Formamid mit Benzoylchlorid durch das folgende Reaktionsschema wiedergeben:



Die Reaktion A entspricht der Umsetzung von Formamid mit Alkylhalogeniden zu Alkoholen (sekundär Formiaten), Blausäure und Chlorwasserstoff (sekundär Ammoniumchlorid). Die Reaktion B deckt sich im wesentlichen mit der oben dargelegten Bildungsweise des Tris-formylamino-methans aus Formamid und Alkylierungsmitteln. Ob die gesamte Reaktion unter Kohlenoxyd-Abspaltung über das Formamidin-hydrochlorid erfolgt, oder ob auch ein direkter Übergang des formylierten Formamidins in Tris-formylamino-methan erfolgt, muß offen bleiben.

¹¹⁾ Die Struktur dieser Verbindung und anderer Addukte werden wir in einer späteren Mitteil. behandeln.

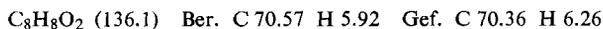
¹²⁾ Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die für die einzelnen Reaktionsprodukte erforderlichen Molmengen der Reaktionspartner Formamid und Benzoylchlorid.

Unter abgewandelten Reaktionsbedingungen (65°, 5 Stdn.) ließ sich die Ausbeute an Tris-formylamino-methan noch steigern (43% d. Th.). Die Möglichkeiten der Synthese des Tris-formylamino-methans beschränken sich erwartungsgemäß nicht auf die Umsetzung von Formamid mit Benzoylchlorid. Mit Acetylchlorid, mit Chlorameisensäureester sowie mit Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Sulfurylchlorid erhielten wir gleichfalls gute Ausbeuten an Tris-formylamino-methan.

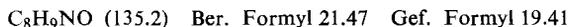
Das aus einfachen Verbindungen der organischen Chemie so einfach darstellbare Tris-formylamino-methan stellt das formylierte Amid der hypothetischen Ortho-ameisensäure dar. Die Verbindung eröffnet zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

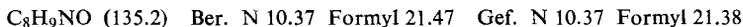
Benzylbromid und Formamid: 34.2 g Benzylbromid und 45 g Formamid werden unter kräftigem Rühren unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 10 Stdn. auf 140–150° (Ölbad) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser eingegossen, die obere ölige Schicht in Äther aufgenommen und die wäbr. Schicht 2mal mit je 75 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird destilliert. Frakt. 1 (Sdp.₁₄ 80–90°) wird nochmals destilliert. Ausb. 7.5 g (27.5% d. Th.) *Benzylformiat*, Sdp.₁₄ 85–88°, n_D^{20} 1.5128.



Frakt. 2: Sdp.₁₄ 150–170°. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen und wird aus hochsiedendem Petroläther 2mal umkristallisiert; Ausb. 12 g (44.5% d. Th.) *Formyl-benzylamin*, Schmp. 54–58°. Die Verbindung ist noch mit wenig *Formyl-dibenzylamin* verunreinigt.



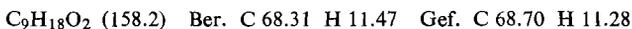
Benzyljodid und Formamid: 47.5 g Benzyljodid und 67.5 g Formamid werden wie vorstehend 7 Stdn. umgesetzt. Bei der Destillation werden 2 Fraktionen erhalten. Frakt. 1: Sdp.₁₂ 25–40°, Ausb. 2 g; es handelt sich um Toluol. Frakt. 2: Sdp.₁₂ 80–100°. Es wird nochmals destilliert, Ausb. 4.5 g (15.2% d. Th.) *Benzylformiat*, Sdp.₁₂ 80–85°. Frakt. 3: Sdp.₁₂ 150–180°, aufgearbeitet wie vorstehend, Ausb. 14 g (47.6% d. Th.) *Formyl-benzylamin*, umkristallisiert aus Petroläther. Schmp. 61–62° (Lit.¹³⁾: 49°).



Formiate durch Umsetzung von Formamid mit Sulfonsäureestern

n-Butylformiat: 20 g *Benzolsulfonsäure-n-butylester* und 45 g *Formamid* werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Rühren 18 Stdn. bei 70° (Wasserbad) gehalten und anschließend weitere 4 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen, die obere Schicht abgetrennt und die Formamidschicht ausgeäthert. Die Ätherlösung wird getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.5 g (58% d. Th.), Sdp. 105–106° (Lit.¹⁴): 106.8°; n_D^{20} 1.3910 (Lit.¹⁵): 1.3894).

n-Octylformiat: 56.8 g *n-Octyltosylat* und 45 g *Formamid* werden wie vorstehend 7 Stdn. auf 145–150° (Ölbad) erhitzt und aufgearbeitet. Ausb. 26.5 g (84% d. Th.), Sdp.₂₀ 87–89°.



¹³) A. F. HOLLEMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **13**, 413 [1894].

¹⁴) J. TIMMERMANN, Bull. Soc. chim. Belgique **31**, 389 [1923]; zit. nach C. **1923** III, 1137.

¹⁵) TH. HANNOTTE, Bull. Soc. chim. Belgique **35**, 85 [1926]; zit. nach C. **1926** II, 742.

Aus der Formamidschicht kann nach Abdestillieren des Formamids (i. Vak.) das *Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure* isoliert werden. Ausb. 32.5 g (86 % d. Th.).

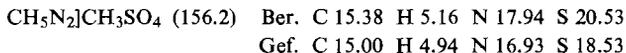
Benzylformiat: 51.5 g *Benzyltosylat* und 75 ccm *Formamid* werden wie vorstehend bei 30 bis 35° 20 Stdn. gerührt. Nach Eingießen in Wasser und Extraktion mit Äther werden 18 g (68 % d. Th.) *Benzylformiat* erhalten. Sdp.₁₅ 85–89°; n_D^{20} 1.5098.

Aus der wäßr. Formamidschicht läßt sich das *Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure* isolieren.

β -Phenäthylformiat: Aus 17 g *β -Phenäthyltosylat* und 36 g *Formamid* wie vorstehend bei 120–130°, Reaktionsdauer 5 Stdn. Ausb. 7 g (75.8 % d. Th.), Sdp.₁₄ 86–90°. Das Produkt ist noch mit ca. 20 % *β -Phenäthylalkohol* verunreinigt.

Formamidin-methylsulfat

126 g *Dimethylsulfat* und 90 g *Formamid* (dest.) werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 3 Stdn. auf 50–60° erwärmt. Zur Entfernung des gebildeten Methylformiats wird ein geringes Vakuum (Wasserstrahlpumpe) angelegt. Es hinterbleibt ein Sirup, der beim Animpfen kristallisiert. Die nach einem Tag entstandene Kristallmasse wird mit absol. Tetrahydrofuran verrieben, abgesaugt und mit absol. Tetrahydrofuran und absol. Äther gewaschen. Das noch anhaftende Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Ausb. 117.5 g (65 % d. Th.), Schmp. 100–105°. Zur Reinigung wird eine kleine Probe mit absol. Methanol verrieben, abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen, Schmp. 105°.



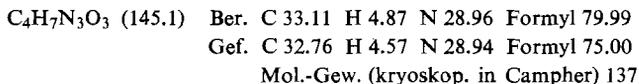
Formamidin (als Pikrat) kann auch aus Formiminoester-hydrochlorid und Formamid dargestellt werden: 10.9 g *Formiminoäthylester-hydrochlorid* und 4.5 g *Formamid* (wasserfrei) werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das gebildete *Äthylformiat* wird abgossen; eine Probe der zurückbleibenden halbfesten Masse wird mit wäßr. Pikrinsäurelösung versetzt. Dabei scheidet sich *Formamidin-pikrat* ab. Schmp. (aus Äthanol) und Misch-Schmp. 246–248° (Zers.).

Tris-formylamino-methan

In der nachfolgenden Beschreibung sind nur die Versuche ausführlich wiedergegeben, bei denen in mehreren Versuchen die optimalen Bedingungen festgelegt wurden. Die nur einmal durchgeführten Versuche sind nur kurz angeführt.

a) Aus *Dialkylsulfaten*

1. 15.4 g *Diäthylsulfat* und 45 g *Formamid* werden 2 Stdn. auf 70–80° erwärmt und dabei das entstandene *Äthylformiat* unter vermindertem Druck abdestilliert. Die beim Abkühlen abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit absol. Methanol gewaschen. Ausb. 10 g (69 % d. Th.), Schmp. 164°. Aus Wasser Schmp. 165°.



Für die Berechnung des Formylwertes wurden 4 Formylgruppen zugrunde gelegt.

2. 18.2 g *Diisopropylsulfat* und 45 g *Formamid* werden wie unter 1. bei 70–80° innerhalb 1 Stde. umgesetzt. Ausb. 10.6 g (73 % d. Th.), Schmp. 163°.

3. 63 g *Dimethylsulfat* und 157 g *Formamid* werden wie unter 1. bei 70–80° innerhalb von 7 Stdn. umgesetzt. Ausb. 26 g (36 % d. Th.), Schmp. 163°.

b) *Aus Alkylsulfonaten*

1. 18.6 g *Methyltosylat* und 22.5 g *Formamid* werden $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter gleichzeitigem Abdistillieren des *Methylformiats* erwärmt. Sodann gibt man 20 ccm Methanol zu und saugt das nach Aufbewahren im Kühlschrank ausgefallene Produkt ab. Ausb. 6.7 g (46.2 % d. Th.), Schmp. 145–150°. Aus Wasser Schmp. 163°.

2. Aus 20 g *Äthyltosylat* und 22.5 g *Formamid* durch 4stdg. Erwärmen auf 60°. Ausb. 6 g (41.5 % d. Th.), Schmp. 148–149°. Aus Wasser Schmp. 163–164°.

3. Aus 21.5 g *Isopropyltosylat* und 22.5 g *Formamid* durch 10stdg. Rühren bei Raumtemperatur und 5stdg. Erwärmen auf 50–60°. Ausb. 9.5 g (65 % d. Th.), Schmp. 161–162°, nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 164–165°.

Entsprechend ausgeführte Versuche führten zu folgenden Rohausbeuten: Aus Benzolsulfonsäure-äthylester: 15.8 % d. Th., aus Benzolsulfonsäure-methylester: 13.8 % d. Th., aus Benzolsulfonsäure-isopropylester: 17.3 % d. Th., aus Benzolsulfonsäure-benzylester: 10.3 % d. Th.

c) *Aus Orthoameisensäureester, Formiminoester und Formamidin*

1. 72 g *Formamid*, die mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt sind, werden bei 100° unter Rühren innerhalb von 20 Min. tropfenweise mit 29.6 g *Orthoameisensäure-triäthylester* versetzt und anschließend 1 Stde. gerührt, sodann destilliert man i. Vak. den größten Teil des überschüss. Formamids ab (Ölpumpe) und kühlt zur Kristallisation ab. Der Kristallbrei wird abgesaugt und 2 mal mit Methanol gewaschen. Ausb. 9.4 g (32.5 % d. Th.), Schmp. 160.5°. Aus Wasser Schmp. 163–164°.

2. 10.9 g *Formiminoäthylester-hydrochlorid* und 22.5 g *Formamid* werden 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und sodann unter Rühren 5 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Danach wird etwas Methanol zugegeben und im Kühlschrank aufbewahrt. Ausb. 2.5 g (17.2 % d. Th.), Schmp. 160–162°. Aus Wasser Schmp. 164–165°.

3. Aus 15.6 g *Formamidin-methylsulfat* und 22.5 g *Formamid* durch 3stdg. Erwärmen auf 60–80°. Ausb. 3.2 g (22 % d. Th.), Schmp. 160–161°. Aus Wasser Schmp. 164–165°.

d) *Aus Alkylhalogeniden*

1. 9.3 g *Allylbromid* und 22 g *Formamid* werden 30 Stdn. bei 30–40° aufbewahrt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen. Ausb. 2 g (18 % d. Th.), Schmp. 163–164°.

Der entsprechende Versuch mit Äthyljodid ergab eine Ausb. von 7 % d. Th., der mit Isopropylbromid eine Ausb. von 8 % d. Th.

e) *Aus Triäthylxonium-fluoroborat*

1. 19 g *Triäthylxonium-fluoroborat* werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Eiskühlung und Rühren mit 22.5 g *Formamid* (2mal dest.) übergossen. Dabei wird Äther frei, und es beginnt die Abscheidung von Kristallen. Nach einiger Zeit wird abgesaugt und mit absol. Methanol gewaschen. Ausb. 9 g (62 % d. Th.), Schmp. 161°. Aus Wasser Schmp. 164–165°.

f) *Aus Säurehalogeniden*

1. 28 g *Benzoylchlorid* läßt man bei Feuchtigkeitsausschluß unter starkem Rühren in 90 g *Formamid* eintropfen, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 35–40° gehalten wird. Sodann wird 5 Stdn. auf 65° erwärmt, 4mal mit je 150 ccm absol. Äther extrahiert und die Formamidschicht mit 50 ccm absol. Methanol versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden ab-

gesaugt. Ausb. 16.7 g (Rohprodukt), Schmp. 135–145°. Umkristallisiert aus 40 ccm Wasser, Ausb. 12.3 g (42.5 % d. Th.), Schmp. 161–163°.

2. Zu 22.5 g *Formamid* läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Kühlung 10.8 g *Chlorameisensäure-äthylester* unter Rühren zutropfen. Anschließend wird 5 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und 3 Stdn. auf 50–60° erwärmt. Nach Aufbewahren im Kühlschrank wird abgesaugt. Ausb. 4.5 g (31 % d. Th.), Schmp. 163°.

3. Aus 15.7 g *Acetylchlorid* wie unter f)1. während 5 Stdn. bei 60–70°. Nach 2tägigem Aufbewahren bei –10° wird abgesaugt, Rohausb. 17.3 g. Umkristallisiert aus 50 ccm Wasser, Ausb. 11 g (38 % d. Th.), Schmp. 162–164°.

4. Aus 10.5 g *Phosphoroxychlorid* und 90 g *Formamid* wie unter f)1. während 4 Stdn. bei 60–70°. Rohausb. 7.8 g. Umkristallisiert aus 15 ccm Wasser, Ausb. 5.3 g (49 % d. Th.), Schmp. 162–164°.

5. Aus 10.4 g *Phosphortrichlorid* und 90 g *Formamid* durch Zusammengeben unter Rühren bei Raumtemperatur und 4stdg. Erwärmen auf 60°. Nach 2tägigem Aufbewahren bei –10° wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Rohausb. 8.6 g. Umkristallisiert aus 15 ccm Wasser. Ausb. 5.7 g (52 % d. Th.), Schmp. 159–163°.

6. Aus 27 g *Sulfurylchlorid* und 90 g *Formamid* wie unter f)5. Rohausb. 24 g. Umkristallisiert aus 50 ccm Wasser, Ausb. 9.3 g (32 % d. Th.), Schmp. 159–165°.

Benzoylchlorid und Formamid

28 g Benzoylchlorid läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei starkem Rühren in 90 g Formamid eintropfen, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 35–40° gehalten wird. Sodann wird 4 Stdn. auf 50° erwärmt und 4mal mit je 150 ccm absol. Äther extrahiert. Die Formamidschicht wird mit 50 ccm absol. Methanol versetzt und nach 2 Stdn. abgesaugt. Ausb. 7.5 g (26 % d. Th.) *Tris-formylamino-methan*, Schmp. 151–158°. Umkristallisiert aus Wasser, Schmp. 162–164°.

Die Ätherlösung wird auf 50 ccm eingeengt, 2mal mit je 50 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt, die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Ausb. 22.6 g (92 % d. Th.) *Benzoessäure*, Schmp. 121°.

Aus dem Filtrat des *Tris-formylamino-methans* wird Methanol und Formamid abdestilliert (ca. 10⁻² Torr), der Rückstand mit 100 ccm Essigester versetzt und über Nacht bei –10° aufbewahrt. Der überstehende Essigester wird abgegossen und der Rückstand abgesaugt: 7.3 g eines Gemisches aus Ammoniumchlorid und *Tris-formylamino-methan*. Umkristallisiert aus 20 ccm Wasser. Ausb. 2.1 g *Tris-formylamino-methan*, Schmp. 159–162°. In dem wäßr. Filtrat befinden sich 5.2 g (49 % d. Th.) *Ammoniumchlorid*. Das Filtrat des Gemisches aus Ammoniumchlorid und *Tris-formylamino-methan* (20 g) gibt mit alkohol. Pikrinsäure Formamidin-pikrat. Zur quantitat. Bestimmung werden 3 g des Filtrats auf Formamidin-pikrat aufgearbeitet. Ausb. 1.6 g, Schmp. 245–248°. Aus Äthanol Schmp. 247–249°. Daraus ergibt sich für das Gesamtfiltrat (20 g) ein Gehalt von 1.46 g (16.2 % d. Th.) *Formamidin*.